

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-009974

(43)Date of publication of application : 25.01.1977

(51)Int.Cl.

C02C 5/02
// B01J 1/00
C01B 31/08
B01D 15/00

(21)Application number : 50-086322

(71)Applicant : COSMO CO LTD
MARUZEN SEKIYU KAGAKU KK

(22)Date of filing : 14.07.1975

(72)Inventor : YOKOGAWA AKIRA
MITOOKA MITSUYUKI
KASHIKI MASAYUKI
TERADA KIYOSHI
YAMAMOTO YOJIRO

(54) METHOD FOR REMOVING INORGANIC AND ORGANIC IMPURITIES IN WATER BY SIMULTANEOUS ADSORPTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for removing contained substances, inorganic and organic, in water simultaneously by the use of activated carbon and a specific ion exchangeable agent without requiring a complicated and expensive removing method in order to obtain sufficiently purified water.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



特 許 願

昭和50年7月14日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称

水中の無機性および有機性汚染物を同時に吸着処理する方法

2. 発明者

住所 埼玉県春日部市大字花横152番地の58
氏名 横川 晃 (ほか4名)

3. 特許出願人

住所 大阪府南区長堀橋筋1丁目3番地
名称 (586) 丸善石油株式会社
代表者 宮 森 和 夫 (ほか1名)

4. 代理人

住所 埼玉県富士見市鶴瀬西3丁目13番31号
電話 0492-51-8449

弁理士 加藤 幸

50 086322

明 細 書

1. 発明の名称

水中の無機性および有機性汚染物を同時に吸着処理する方法

2. 特許請求の範囲

活性炭とイオン交換能力を有する不酸性的炭素質物質とから成る吸着材を用いることを特徴とする水中の無機性および有機性汚染物を同時に吸着処理する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は水中の無機性および有機性汚染物を同時に吸着処理する方法に関する。

従来、水中の有機性汚染物を吸着処理する方法として活性炭を用いる吸着法が採用されている。活性炭による吸着処理は水中の汚染物濃度が比較的に低い場合に特に有効とされ、処理された水は高度に精製された水として排出規準を十分に満足するのみならず廃水の再利用をも可能ならしめる程である。しかしながら、かかる優れた吸着能を有する活性炭でも水銀等極く一部の物質を除いて

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 52-9974

④ 公開日 昭52.(1977) 1.25

② 特願昭 50-86322

② 出願日 昭50.(1975) 7.14

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号 6703 4A

7506 46
6939 4A
7203 41

⑤ 日本分類

P1 C91
13(9)F2
14 E33
13(7)B6

⑤ Int. Cl²

C02C 5/02
B01J 1/00
C01B 31/08
B01D 15/00

は無機性汚染物に対しては全く吸着能力を有しない。したがって水中の無機性汚染物の吸着処理には活性炭以外の物質、即ち各種のイオン交換性物質、特に合成有機高分子系イオン交換体が使用されている。しかしながら、これらのイオン交換性物質は荷電のない有機性物質に対する処理能力は皆無であるかもしくは極めて低い。

現在、水中の有機性および無機性汚染物を同時に除去する方法として逆浸透膜を利用する方法が知られているが、この方法による処理は現在極めてコストが高く、しかも水中汚染物を十分に低い濃度まで除去するのは困難である。更に、膜の再生が困難であるのみならず、逆浸透処理によって生ずる濃縮された汚染物をどのように処理するかという問題も存在する。

したがって、現在のところ、水中の有機性及び無機性汚染物を除去し、十分に精製された水を得るためには活性炭とイオン交換性物質との併用が有利な方法であるとされている。しかしながら、この場合、活性炭による処理とイオン交換性物質

による処理とは別々の処理塔で行ない、再生も別別の再生装置を用いた再生方法で行なわねばならない。何故ならば、活性炭の再生方法とイオン交換性物質の再生方法とは全く異なるためである。若し、活性炭とイオン交換物質とを混合して同一の処理塔で使用した場合には、再生にさきだつて両者を分離する必要があるが、実際問題として両者の分離は極めて困難であり、したがって混合使用は現在採用し得ない。

活性炭とイオン交換性物質との混合物を従来の活性炭再生方法で再生すると、イオン交換性物質が再生時の高温の為に軟化熔融し、活性炭の細孔を閉そくしてしまい活性炭の吸着能力を著しく低下せしめるのみならずイオン交換性物質も破かいされイオン交換能力が失われてしまう。また両者の混合物をイオン交換性物質のための再生方法で処理した場合、活性炭の吸着能力は、例えばフェノール類を吸着処理したときのように極めて特殊な場合を除き、全く回復されない。したがって、水中の有機性および無機性汚染物をともに除去し

- 3 -

きる。

本発明方法で使用する吸着材の他の構成成分であるイオン交換能力を有する不溶性の炭素質物質としては、特願昭47-64743（特開昭49-17395）の如き石炭または木質物を硫酸で処理して得られる炭素質物質、特願昭47-64744（特開昭49-23795）の如き石油系重質物を硫酸で処理して得られる炭素質物質、特願昭47-92551（特開昭49-49892）の如き石油系重質物を分散媒としての反応媒体の存在下にスルホン化剤と反応させて得られる炭素質物質、特願昭48-2567（特開昭49-91099）の如き石油系重質物を硫酸以外のスルホン化剤またはこのスルホン化剤と硫酸との混合物で処理して得られる炭素質物質、特願昭48-96413（特開昭50-45799）の如き廃プラスチックあるいは廃ゴムをスルホン化剤で処理して得られる炭素質物質あるいは特願昭48-134091もしくは特願昭49-54148の如き石油系重質物を反応媒質中に溶解および／または分散せしめ不溶、不

- 5 -

特開昭52-9974(2)

十分に精製された水を得るためには活性炭による処理とイオン交換性物質による処理とを別々の処理塔で実施し、再生もまた別々に異なる方法で行うという煩雑且つ高価な処理を必要とするのが現状である。

本発明者等はかかる問題点を解決すべく鋭意研究の結果、従来の活性炭再生方法により処理することによって軟化熔融することなく活性炭に変化し得るところの不溶性のイオン交換能力を有する炭素質物質を活性炭に添加あるいは併用することにより上記の困難を克服し得ることを見出し本発明を完成した。

即ち、本発明の要旨は活性炭とイオン交換能力を有する不溶性の炭素質物質とから成る吸着材を用いることを特徴とする水中の無機性および有機性汚染物を同時に吸着処理する方法に存する。

本発明方法において使用する吸着材を構成する一方の成分である活性炭部分は特に述べるまでもなく、水中の有機性汚染物の吸着処理を行う部分であつて通常の活性炭を任意に使用することがで

- 4 -

性炭の粒状及び／又は粉末状の炭素質物質の存在下、かき混ぜながらスルホン化剤と反応させて得られる粒状の不溶、不溶性の炭素質物質を用いることができる。即ち、ヤシ殻、オガ屑等の木質系炭素質物質、瀝青炭、褐炭等の石炭系炭素質物質、原油を蒸留あるいは分解等処理する際に得られる石油系重質残渣もしくは廃タイヤ、廃プラスチック等の炭素質高分子物質あるいはこれらの二種以上の混合物を硫酸、発煙硫酸、無水硫酸もしくはクロルスルホン酸で処理して得られるイオン交換能力を有する熱的に不融化した炭素質物質が用いられる。これらは炭化せしめることなく、単に通常の活性炭製造工程中の賦活処理により容易に1段で賦活されて優秀な活性炭に変換し得る物質である。また上記のこれらスルホン化物は酸化脱水素重合により炭素質微物質になっていると同時にスルホン化剤によるスルホン化反応を受けて居り、通常0.5～5 meq/g程度のイオン交換能力を有するものであつて、従つてこれらスルホン化物は水中の無機性、特に各種の金属イオンの如き

- 6 -

陽電荷を帯びた無機性汚染物に対するすぐれた吸着能力を有するのである。そしてこれらは700℃以上に加熱し、水蒸気を含むガスで処理する活性炭の通常の再生法によって水中の有機性汚染物に対する吸着能力を有する活性炭に変化し、本発明方法で使用する吸着材の他の構成成分としてそのままひきつづき利用される。そしてこの再生処理の間に、もともと存在していた活性炭は充分に再生され、その本来の水中有機性汚染物に対する優秀な吸着能力を回復する。

即ち、本発明方法にあつては吸着材の一方の構成成分である活性炭の再生時に、吸着材の他方の構成成分であるイオン交換性物質をこの活性炭の再生処理によって同時に活性炭に変化せしめるものであり、次の使用に際しては通常上記のイオン交換性物質のみを添加することによって、次回処理時の有機性および無機性汚染物を同時に吸着処理することが可能となる。即ち、本発明を言い換えれば、通常の再生方法による活性炭の目減り分を、活性炭の通常の再生条件で容易に優秀な活

- 7 -

例えば両者を混合して用いてもよくあるいは処理塔の上部、下部に分離され層状に添加してもよい。

以下に実施例、比較例を示して本発明を更に説明するが、これらはあくまでも例示であつて本発明の範囲を限定せんとするものではない。

実施例 1

比表面積1200 m²/g、メチレンブルー吸着力305 mg/gの性状を有する活性炭80部にクエート系原油を常圧蒸留した残渣を更に減圧蒸留して得られる重質残渣を5重量倍の1,1,2-トリクロルエタン溶媒中で2重量倍の濃硫酸で処理して得られた39 meq/gのイオン交換能力を有する不溶性炭素質物質20部を混合した。この混合物10gを内径17mmのガラス管に充填し、フェノール類を100 ppm含有しかつ30 ppmの蒸発残渣物を有するハーゼンカラー500の黄色を帯びた原水4Lを下降流で250 ml/時の流速で通した。処理前後の水質を表-1に示す。

- 9 -

特開昭52-9974(3)

性炭となり得るところの不溶性のイオン交換性を有する炭素質物質で補うところの水中の有機性および無機性汚染物を同時に吸着処理する方法とすることが出来る。

活性炭と不溶性のイオン交換性を有する炭素質物質の添加割合は使用する活性炭の再生収率および被処理水中の有機性汚染物と無機性汚染物の存在割合によつて異なり、一概に規定することとはできないが、使用する活性炭の使用量をwA、再生収率をA%(通常80~90%)そして使用する不溶性のイオン交換性を有する炭素質物質の使用量をwI、またこれを試活して活性炭とする際の試活収率をB%(通常30~40%)としたときwAおよびwIを次のように決めるのも一方法である。

$$WI = \frac{WA(1 + \frac{A}{100})}{B/100}$$

活性炭とイオン交換能力を有する不溶性の炭素質物質との添加方法については何等の規制を受けるものでなく、任意の添加方法が用いられて得、

- 8 -

表-1 通水試験結果

| | フェノール類 ppm | ハーゼン・カラー 度分 ppm | 灰分 ppm |
|-----|------------|-----------------|--------|
| 処理前 | 100 | 500 | 30 |
| 処理後 | 0.1以下 | 20 | 5 |

このように有機性汚染物に対しても無機性汚染物に対しても優れた吸着効果を本発明方法は示した。

上記の通水処理後の混合吸着材を800℃に加熱し、流動状態を呈するように水蒸気を通すことによつて10分間再生した。その結果8gの再生活性炭が得られた。この再生活性炭の比表面積は1150 m²/g、メチレンブルー吸着力は295 mg/gであつて、初めに使用した活性炭と同程度の性状を有していた。

比較例 1

実施例1で使用したと同じ活性炭10gを用い実施例1と同様に同じ原水を処理した。処理前後の水質を表-2に示す。表-2から明らかなように有機性汚染物に対しては優れた処理能力を有するが無機性汚染物に対しては殆んど処理能力がな

- 10 -

かつた。

比較例 2

実施例 1 で用いたと同じイオン交換能力を有する不溶性の炭素質物質 10 g を用い、実施例 1 と同様と同じ廃水を処理した。処理前後の水質を表 - 2 に示す。表 - 2 から明らかなように無機性汚染物に対しては優れた処理能力を有するが有機性汚染物に対しては殆んど処理能力がなかつた。

表 - 2 通水試験結果

| | | フェノール ppm | ヘーゼン・カラー | 灰分 ppm |
|-------|-----|-----------|----------|--------|
| 比較例 1 | 処理前 | 100 | 500 | 30 |
| | 処理後 | 0.1 以下 | 400 | 27 |
| 比較例 2 | 処理前 | 100 | 500 | 30 |
| | 処理後 | 98 | 10 | 4 |

比較例 3

実施例 1 で使用した活性炭 8 g と市販の陽イオン交換樹脂 2 g とを混合したものを用いて実施例 1 と同様と同じ廃水を処理した。処理された水のフェノール濃度は 0.1 ppm 以下でありまたヘーゼン・カラーも 10 に低下し且つ蒸発残渣物も、4

- 11 -

表 - 3 通水試験結果

| | | フェノール ppm | 金 属 [*] ppm |
|-------|-----|-----------|----------------------|
| 実施例 2 | 処理前 | 100 | Hg 10 |
| | 処理後 | 0.1 以下 | Hg 0.002 |
| 実施例 3 | 処理前 | 100 | Cd 10 |
| | 処理後 | 0.1 以下 | Cd 0.002 以下 |
| 実施例 4 | 処理前 | 100 | Mn 10 |
| | 処理後 | 0.1 以下 | Mn 0.1 以下 |
| 実施例 5 | 処理前 | 100 | Pb 10 |
| | 処理後 | 0.1 以下 | Pb 0.1 以下 |

- Hg 酢酸第 2 水銀
- Cd 酢酸カドミウム
- Mn 硝酸マンガン
- Pb 塩化鉛

特許出願人 丸善石油株式会社

特許出願人 丸善石油化学株式会社

代理人 弁理士 加藤



- 13 -

特開 昭52-9974 (4)

ppm に減少していた。この通水処理に用いた後の混合吸着材を実施例 1 に示したと同じ条件で再生したところ、収量 2 g で再生物が得られたが、このものの比表面積は 780 m²/g、またメチレンブルー吸着力は 150 mg/g であつてはじめに使用した活性炭にくらべて非常に性状が劣つていた。

実施例 2 ~ 5

実施例 1 で使用したと同じ混合吸着材 10 g を用い、実施例 1 で使用したと同じ廃水に表 - 3 に示すように種々の金属を添加し、実施例 1 と同様に処理した。処理前後の水質を表 - 3 にまとめて示す。

- 12 -

5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 願 書 副 本 1 通
- (3) 委 任 状 1 通

6. 前記以外の発明者及び特許出願人

(1) 発 明 者

住 所 埼玉県久喜市東 6 丁目 6 番 14 号
氏 名 三 戸 岡 殷 之
住 所 埼玉県草加市花栗町 902 番地
氏 名 檀 木 正 行
住 所 埼玉県北葛城郡幸手町榎現堂 1134 番地の 2
氏 名 寺 田 清
住 所 埼玉県草加市花栗町 902 番地
氏 名 山 本 洋 次 郎

(2) 特許出願人

住 所 東京都中央区八丁堀 2 丁目 25 番 10 号
名 称 丸善石油化学株式会社
代表者 矢 野 良 臣

- 334 -